

N° d'enregistrement
au C.N.R.S.
A.O. 3567

ARTICLE PRINCIPAL

Recouvrant en partie

LA THESE DE DOCTORAT ES SCIENCES PHYSIQUES

présentée

à la

FACULTE DES SCIENCES

de PARIS

par

Françoise LEMPEREUR - D'EAUBONNE

pour obtenir

le grade de: Docteur Es-Sciences

Sujet de la Thèse: Détermination des concentrations locales dans les
flammes. Application aux flammes de propane et d'air
stabilisées sous pression réduite.

soutenue le 26 Septembre 1969 devant la Commission d'Examen:

MM.	LAFFITTE	Président
	AMIEL	Examineurs
	DELBOURGO	



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551519_0015

Structure des fronts de flammes

Étude des Profils de concentrations

Françoise LEMPEREUR, Christian VOVELLE
et Ralph DELBOURGO

Laboratoire de Chimie Générale, Sorbonne, Paris

Article paru dans Entropie n° 22 juillet-août 1968



Structure des fronts de flammes

Étude des Profils de concentrations

Françoise LEMPEREUR, Christian VOVELLE
et Ralph DELBOURGO

Laboratoire de Chimie Générale, Sorbonne, Paris

The study of concentration profiles in flame fronts is effected by the taking of samples by microprobes and then by mass spectrometry and by vapour phase chromatography allowing the analysis of the reacting species. The results obtained by the promoters of this technique, R. Fristrom and his co-workers in the study of methane and oxygen flames, are given in this paper. In addition this paper also describes the application made in the General Chemistry Laboratory of the Sorbonne to flames with a high propane content in air under reduced pressure. The exploration of the especially large «dead space» of these flames shows that it is the seat of slow reactions and emphasis is laid on a preferential diffusion of the oxygen towards the flame.

Die Untersuchungen der Konzentrations-Profile in Flammenfronten erfolgen durch Probeentnahmen mittels Mikrosonde, danach durch Massen-Spektrometrie und Chromatographie in Dampfphase, wodurch eine Analyse der reagierenden Arten möglich ist. Folgen die, durch die Förderer dieser Technik, R. Fristrom und seine Mitarbeiter, erzielten Ergebnisse bei der Untersuchung von Methan- und Sauerstoff-Flammen. Danach folgen die im Laboratoire de Chimie Générale de la Sorbonne erfolgten Anwendungen bei Flammen mit hohem Propan Gehalt in Luft unter geringem Druck. Die Untersuchung des besonders grossen «Totraumes» bei diesen Flammen zeigt, dass er der Sitz langsamer Reaktionen ist und die bevorzugte Sauerstoff-Diffusion in Richtung Flamme wird hervorgehoben.

El estudio de los perfiles de concentración en los frentes de llamas se efectúa por recogida de muestras por medio de microsondas y, después, por espectroscopia de mas por cromatografía en fase vapor, lo que permite el análisis de las especies reaccionantes. Se dan los resultados obtenidos por los promotores de esta técnica, R. Fristrom y sus colaboradores, en el estudio de las llamas de metano y de oxígeno. Además, se da la aplicación efectuada, en el Laboratorio de Química General de la Sorbona, en las llamas ricas de propano en aire a presión reducida. La exploración del «espacio muerto», particularmente importante, de estas llamas, pone de relieve que aquél es el centro de reacciones lentas y se hace destacar una difusión preferencial del oxígeno hacia la llama.

1 PRÉAMBULE

La combustion des mélanges gazeux donne lieu, dans le cas le plus général, à l'apparition d'une flamme. Cette flamme se caractérise par certaines propriétés macroscopiques : température, vitesse, régime de propagation, mais aussi par d'autres caractéristiques dites « microscopiques ». Parmi ces dernières se situent celles relatives à la structure du front de flamme.

On considère qu'une flamme est le mieux représentée par l'image d'une mince pellicule d'une épaisseur de 0,1 à 0,2 mm séparant la zone des gaz frais qui ne sont pas encore entrés en réaction de celle des gaz brûlés produits par la réaction. Il s'agit donc d'une discontinuité apparemment brutale du milieu qui se traduit à la fois par l'élévation de la température et par la modification des espèces. Elle est matérialisée par le front de flamme, zone lumineuse visible et l'épaisseur de la zone de réaction. Ce front de flamme, appelé également onde de combustion, se présente donc comme une zone de transition dans laquelle se déroulent les processus élémentaires qui conduisent à une transformation chimique plus ou moins complète des espèces réagissantes. La température est au même temps portée dans cette zone de la valeur initiale de celle des gaz frais à la valeur finale de celle des gaz brûlés. Le gradient, élevé tant pour la température que pour la concentration des espèces chimiques initiales, finales

ou intermédiaires, autorise l'assimilation de cette zone à une discontinuité du milieu. La zone elle-même ou front de flamme est par conséquent un front de réaction, siège d'un échange thermique intense par conductivité et d'un transfert de masse par diffusion.

Depuis une dizaine d'années, plusieurs chercheurs ont voulu explorer systématiquement la zone de combustion et la notion de front de flamme est aujourd'hui associée à celle de l'étude des profils de température et de composition. La technique la plus employée est celle de R. Fristrom et de son école, mise au point aux États-Unis à « John Hopkins University » (Applied Physics Laboratory). Elle a fait l'objet de descriptions extrêmement précises qui ont pu permettre à de nombreux chercheurs de s'en servir. Elle fait usage de microsondes de dimensions suffisamment réduites. Leur fabrication et leur emploi exigent des précautions particulières, mais sont aujourd'hui à la portée de n'importe quel laboratoire de recherche. Moyennant ces précautions élémentaires portant principalement sur les points suivants :

- sonde suffisamment fine pour ne pas perturber la flamme et l'écoulement gazeux;
- matériau non fusible et non catalytique (les sondes étant généralement en silice);
- profil intérieur de la sonde assurant une trempe rapide des produits prélevés;

L'étude des profils de concentration dans les fronts de flammes s'effectue par prélèvement d'échantillons par microsondes puis par spectrométrie de masse et par chromatographie en phase vapeur permettant l'analyse des espèces réagissantes. On donne les résultats obtenus par les promoteurs de cette technique R. Fristrom et ses collaborateurs dans l'étude des flammes de méthane et d'oxygène. On donne en outre l'application effectuée au Laboratoire de Chimie Générale de la Sorbonne, aux flammes riches de propane et d'air sous pression réduite. L'exploration de l'« espace mort » particulièrement important de ces flammes, montre qu'il est le siège de réactions lentes et l'on met en évidence une diffusion préférentielle de l'oxygène vers la flamme.

il a été possible de tracer les profils de concentration de produits de combustion stables, pour un grand nombre de flammes.

Le problème consiste à traverser une flamme stationnaire (de brûleur par exemple) par une micro-sonde destinée à échantillonner les produits dans les différentes zones de la flamme. Comme nous le disons plus haut le prélèvement doit s'effectuer sans perturber l'écoulement gazeux et surtout sans modifier la nature ou la concentration des espèces piégées. On utilise à cet effet des sondes en silice transparente, étirées à partir de tubes de 0,5 à 1 cm, le diamètre de l'orifice étant de l'ordre de 10 à 100 microns. D'une manière générale, une telle microsonde doit effectuer une rapide détente du prélèvement vers une région froide située en dehors du front de flamme, ceci afin d'empêcher tout craquage ou réaction complémentaire des produits dans la sonde elle-même. On a trouvé qu'un angle de la pointe effilée (formant tuyère) de l'ordre de 15 à 30° donnait les meilleurs résultats. Le diamètre de l'orifice doit être grand comparé au libre parcours moyen dans les régions les plus chaudes, c'est-à-dire les moins denses de la flamme. Le déplacement de la sonde dans la flamme et dans l'écoulement gazeux exige un repérage précis de la position de la sonde dans la zone de prélèvement. On utilise un attelage à vis micrométrique et un oculaire de visée muni d'un réticule. Les débits pondéraux obtenus par ces sondes sont faibles mais suffisants cependant pour en permettre l'étude. Ils se situent autour de quelques microgrammes par seconde.

Enfin les produits échantillonnés sont principalement analysés par spectrométrie de masse et par chromatographie en phase vapeur. Sans entrer dans le détail des techniques d'analyse ni dans celui des résultats obtenus, nous présenterons d'une part un certain nombre de résultats parmi les plus caractéristiques obtenus par l'école de l'«Applied Physics Laboratory» et d'autre part une application de ces techniques effectuées au Laboratoire de Chimie Générale de la Sorbonne et relative aux flammes de propane et d'air sous pression réduite dans le cas des concentrations élevées en propane conduisant à des flammes axiales, particulières.

2 EXEMPLES DE PROFILS DE CONCENTRATION DANS LES FLAMMES

Fristrom a étudié la flamme du mélange méthane-oxygène sur un brûleur à flamme plate de 3,2 cm de diamètre et à une pression de 0,1 atm.

D'une manière générale les résultats obtenus dans ces études se traduisent par des diagrammes analogues à celui représenté sur la figure 1. Il s'agit d'un exemple type relatif au mélange $\text{CH}_4\text{-O}_2$ où l'on trace la variation de la fraction molaire de chaque espèce (CH_4 , CO , CO_2 , O_2 , O , H_2O par exemple) en fonction de la distance en traversant la zone de réaction. Le diagramme se sépare en trois zones :

- une zone de transfert moléculaire (diffusion et conduction thermique) où les vitesses de réaction sont très faibles (la cote 0 représente la grille du brûleur);
- une zone de réaction dite primaire qui s'identifie à la zone lumineuse suivie d'une (ou plusieurs) zone(s) de réactions secondaires.

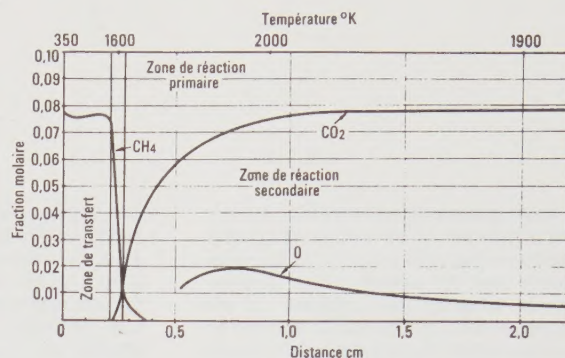


Fig. 1

La figure 2 représente les résultats obtenus pour différents produits en fonction de la distance; la cote 0,1 cm repérant le bord interne de la zone lumineuse. Ces résultats ont été obtenus par spectrométrie de masse.

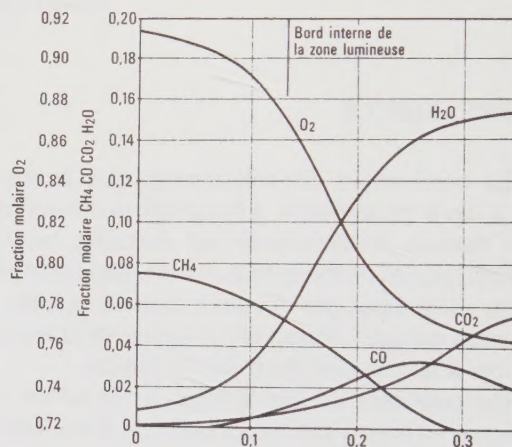


Fig. 2

Le tableau suivant montre la comparaison entre les valeurs expérimentales et théoriques de cette flamme. $T_0 = 350^\circ\text{K}$ $\text{CH}_4 = 0,078$ $\text{O}_2 = 0,92$ $P = 0,1$ atm

Espèces	Mole pour cent	
	Expérimental	Théorique
O_2	76,0	75,0
CO_2	7,79	8,22
H_2O	15,6	15,77
CO	0,1	0,4
H_2	0,05	0,02

Cette comparaison, tout à fait satisfaisante, est un élément important en faveur de la valeur de la méthode.

Parallèlement à l'étude des profils de concentration et en utilisant un appareillage similaire, une étude complémentaire est celle des profils de température, c'est-à-dire de la variation de la température en traversant la zone de réaction. Comme pour la mesure des concentrations des produits de combustion la méthode de mesure de température la plus directe réside dans l'introduction d'une microsonde thermométrique soit sous la forme d'un microcouple thermo-électrique, soit sous celle d'un thermomètre à résistance. Il est aujourd'hui

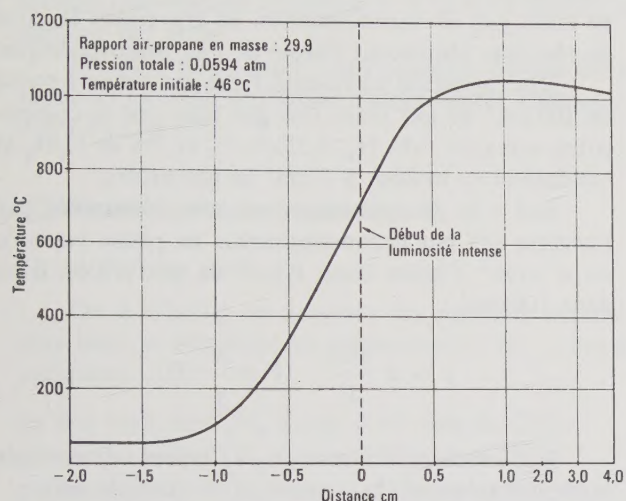
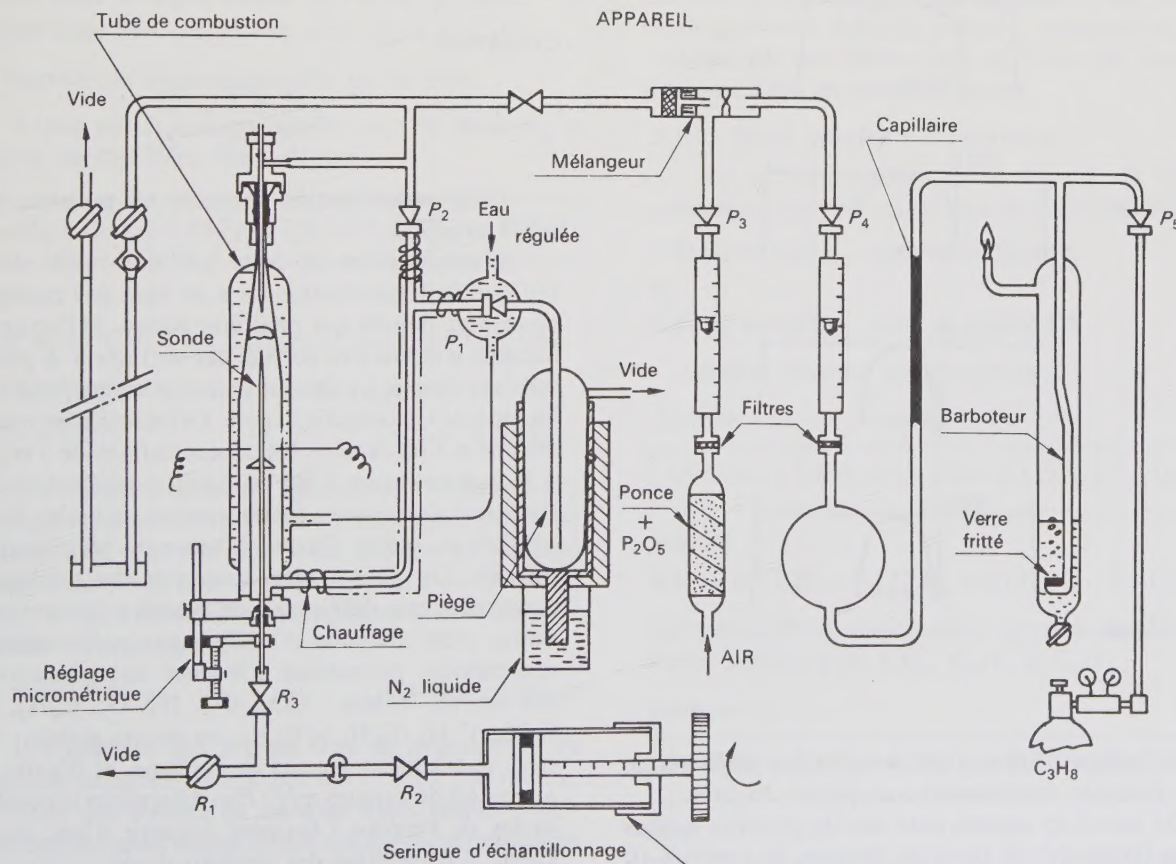


Fig. 3

d'aujourd'hui aisé d'obtenir des thermocouples extrêmement fins ($d = 10 \mu$) de manière à réduire à la fois l'inertie de la réponse et la perturbation introduite dans la flamme. En général ces thermocouples sont recouverts d'une mince pellicule de silice à partir d'une huile de silicone au moment de leur préparation. Ce revêtement a pour but d'annuler tout effet catalytique dû au métal lui-même. La figure 3 donne à titre d'exemple un profil type de la variation de la température en fonction de la traversée du front de flamme, dans le cas d'une flamme de propane et d'air. Nous donnerons à présent les résultats d'un travail expérimental que nous avons effectué, portant sur les flammes riches de propane et d'air stabilisées sous pression réduite.

On sait que la forme et la couleur d'une flamme, entre autres caractéristiques, varient en fonction de la concentration du combustible dans le mélange. Lorsque cette concentration s'élève et que l'on tend à s'approcher des limites supérieures d'inflammabilité, la flamme n'occupe plus toute la section droite du tube et sa propagation, le plus souvent, est limitée à la fraction axiale de ce tube. Ces flammes sont fortement inhibées par les parois et la diffusion joue un grand rôle dans leur propagation. Nous avons stabilisé ces flammes « riches » dans un système dynamique représenté sur la figure 4 où le « brûleur » est constitué par un tube conique muni d'un manchon réfrigérant, thermostaté à 25 °C. Nous n'entrerons pas dans le détail de l'appareillage décrit par ailleurs. L'inflammation est

Fig. 4



provoquée à la base du tube par une étincelle et la flamme se propage jusqu'à une position d'équilibre. La grande précision et la régularité des débits permettent l'obtention d'une flamme parfaitement stationnaire, visée à l'oculaire micrométrique. Une sonde en quartz étiré, analogue à celles décrites plus haut, peut être introduite par l'extrémité inférieure du tube et sa position relativement à celle du front de flamme également repérée. Dans le cas des flammes axiales que nous décrivons comme un exemple particulier et inédit de cette étude, il subsiste entre la flamme, qui prend l'aspect d'un petit pois, et le tube un espace généralement qualifié d'«espace mort». Celui-ci est, dans ce cas, particulièrement important et il nous a semblé intéressant d'y effectuer des prélèvements. La sonde, par un dispositif mécanique, au lieu d'être introduite dans l'axe du tube peut être introduite à différentes cotes précises à partir de cet axe et parallèlement en se rapprochant de la paroi (coupe perpendiculaire à l'axe du tube). Nous avons étudié plus particulièrement, sous 500 mm de pression, les flammes des mélanges 8, 8,7 et 9% de propane dans l'air. Le tube conique utilisé a une longueur de 120 mm, le diamètre variant de 32 mm à 8 mm et la pente étant

correspond à un échantillon prélevé à 10/10 mm de cette position, c'est-à-dire à 1 mm en s'éloignant de la flamme et en se rapprochant de la paroi. Les cotes croissantes, 15, 25, etc. se rapprochent par conséquent de la paroi jusqu'à la cote indiquée «position paroi».

3 EXPRESSION DES RÉSULTATS CONVENTIONS

Pour la cohérence des résultats, il est nécessaire de ramener les concentrations des espèces dosées à la concentration d'un étalon interne qui, par définition, ne subit pas de transformation en traversant la zone de réaction. On choisit l'azote de l'air atmosphérique.

Détermination du volume V des gaz brûlés à partir de 100 cm³ de gaz frais. Ces gaz frais ont la composition suivante : $x\%$ N₂, $0,25x\%$ O₂ et $p\%$ de C₃H₈ et conduisent en brûlant à V cm³ de gaz brûlés.

Soit y la concentration en azote déterminée par l'analyse (ici par chromatographie en phase vapeur), on a x cm³ d'azote dans V cm³ de gaz brûlés, d'où dans 100 cm³ :

$$y = x \cdot \frac{100}{V} \quad V = \frac{x}{y} \cdot 100.$$

Si $a\%$ est la concentration de l'espèce i déterminée expérimentalement, la concentration corrigée sera :

$$a \cdot \frac{V}{100}$$

c'est-à-dire :

$$a \cdot \frac{x}{y} \cdot \frac{100}{100} = \frac{ax}{y}.$$

Cette concentration ramenée au propane initial sera : $ax/y(P)$.

L'inconvénient de cette méthode réside dans le fait que la détermination de a ne tient pas compte du condensat liquide qui peut être formé. Si l'on en tient compte, a devra être corrigé par un facteur K pour un sondage donné. Le facteur K sera le même pour toutes les espèces i , y compris l'azote. Le facteur K se trouvera éliminé si l'on ramène les concentrations de l'espèce i à la concentration d'azote. Ainsi la concentration de l'espèce i s'exprimera par le nombre de moles de i par nombre de moles d'azote (l'azote ne réagissant pas) soit a/y . On pourra ainsi comparer des mélanges de concentrations différentes de manière cohérente. En outre, cette méthode d'analyse par prélèvement par microsonde, permettant d'évaluer les concentrations des espèces stables : CO₂, CO, H₂, O₂, C₂H₄, CH₄, C₂H₆, C₃H₆, C₂H₂ et C₃H₈, on pourra établir : d'une part, le bilan des atomes de carbone, et d'autre part, au moyen du rapport $a_i/y / P/x$, déterminer le nombre de moles de l'espèce i formées à partir d'une mole de C₃H₈, d'où le bilan des produits dosés.

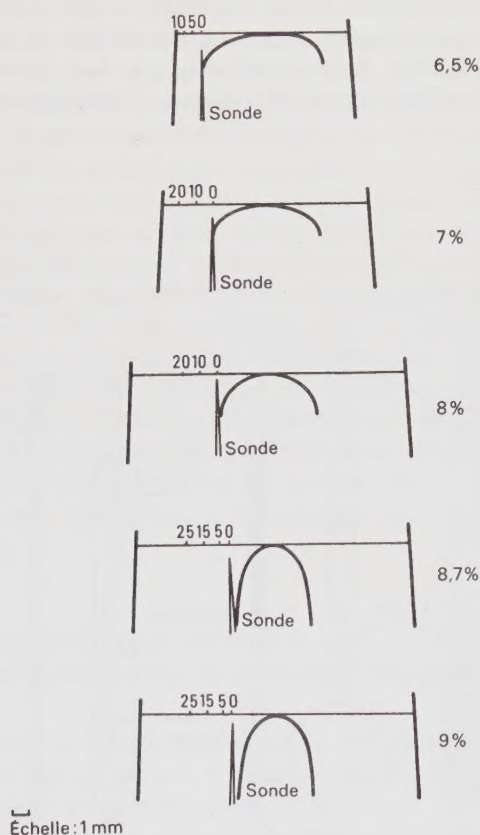


Fig. 5

de 7%. La figure 5 donne une présentation schématique de ces flammes relativement aux parois du tube.

On prend ici comme cote zéro la position la plus proche (tangente) du front de flamme; la position 10

Le bilan des atomes de carbone se détermine de la manière suivante : Le nombre de moles de C_3H_8 par mole d'azote est égal à P/x , ce qui pour le propane (C_3) correspond à un nombre d'atomes de carbone égal à $3 P/x$.

Soit : a/y le nombre de moles de l'espèce i par nombre de moles d'azote; a_i l'espèce i contenant K atomes de carbone par mole.

Dans les gaz brûlés, le bilan des atomes de carbone sera :

$$\sum_i K a_i/y \quad \text{avec} \quad K = 0, 1, 2, 3$$

suivant que l'espèce i contient 0, 1, 2 ou 3 atomes de carbone par mole.

On peut ainsi, pour toute position donnée de la sonde à l'intérieur de l'espace flamme-paroi, comparer : $3 P/x$ et $\sum_i K a_i/y$.

3.1 Flamme à 9% de propane (fig. 5)

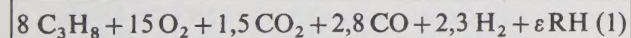
3.1.1 Position paroi

On a effectué les analyses des produits indiqués plus haut et déterminé les rapports $a/y / P/x$. Ceux-ci indiquent :

qu'une mole de C_3H_8 donne 0,14 mole de CO_2 ;
qu'une mole de C_3H_8 donne 0,28 mole de CO ;
qu'une mole de C_3H_8 donne 0,23 mole de H_2 ;
qu'une mole de C_3H_8 donne 0,02 mole de CH_4 ;
qu'une mole de C_3H_8 donne 0,01 mole de C_2H_4 ;
qu'une mole de C_3H_8 donne 0,01 mole de C_3H_6 ;
qu'une mole de C_3H_8 donne 0,003 mole de C_2H_2 .

La fraction de propane imbrûlé est de 0,80.

L'état initial sera représenté par 9% de C_3H_8 et 19,01% de O_2 ; l'état final s'écrira :



avec

$$\varepsilon RH = 0,2 CH_4 + 0,2 C_2H_4 + 0,1 C_3H_6 + 0,03 C_2H_2$$

Le bilan des atomes de carbone donne :

$$3 P/x = 0,37_{155} \quad \text{et} \quad \sum K a_i/y = 0,36_{610}.$$

Ces résultats montrent qu'avec une flamme à 9% de propane, c'est-à-dire avec un espace mort de 6 mm, on trouve qu'à la paroi 20% du propane du mélange a réagi avec formation en majeure partie de CO , CO_2 et H_2 ; le bilan des atomes de carbone étant vérifié de manière satisfaisante.

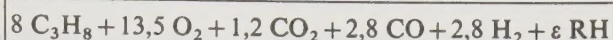
$$\text{état initial } 0,37_{155} \quad \text{état final } 0,36_{610}.$$

Il n'apparaît pas à cette cote de prélèvement de composés oxygénés autres que CO et CO_2 . Par contre, les bilans des atomes de carbone apparaissent déficitaires comme nous allons le voir, dès qu'on se rapproche de la flamme. Ceci traduit le passage dans le condensat

d'une partie du carbone sous forme de produits hydrocarbonés condensables.

3.1.2 Sonde position 25

L'état final est représenté par :



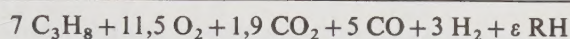
avec

$$\varepsilon RH = 0,2 CH_4 + 0,07 C_3H_6 + 0,2 C_2H_2.$$

Les réactions sont les mêmes que pour les positions paroi, la production de CO , CO_2 et H_2 étant du même ordre de grandeur.

3.1.3 Sonde position 15

L'état final est représenté par :



avec

$$\varepsilon RH = 0,4 CH_4 + 0,4 C_2H_4 + 0,3 C_2H_2 + 0,1 C_3H_6.$$

La consommation de propane augmente, l'oxygène résiduel diminuant. La formation de CO_2 et de H_2 est du même ordre que précédemment alors que celle de CO est plus importante. Par conséquent dans ces trois positions nous avons affaire à une zone dite d'espace mort où malgré tout la consommation du propane est de l'ordre de 20 à 30%. Les produits gazeux formés sont essentiellement composés de CO , de CO_2 et de H_2 ; les positions les plus proches de la flamme (15) accusant une formation de composés hydrocarbonés dans les produits condensés et se traduisant par un déficit dans le bilan des atomes de carbone dans les produits gazeux.

3.1.4 Sonde position 5 et position 0

En se rapprochant de la flamme, le bilan des atomes de carbone est de plus en plus déficitaire.

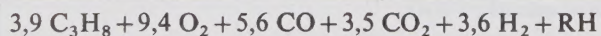
$$\sum K a_i/y = 0,29_{531} \quad \text{pour la position 5}$$

et

$$\sum K a_i/y = 0,23_{563} \quad \text{pour la position 0.}$$

L'état final est ainsi représenté :

Position 5 :

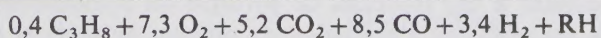


avec

$$RH = 0,5 CH_4 + 0,7 C_2H_4 + 0,1 C_3H_6 + 0,3 C_2H_2$$

les hydrocarbures apparaissant en quantités plus importantes surtout pour CH_4 , C_2H_4 et C_2H_2 .

Position 0 :



avec

$$RH = 0,7 CH_4 + 1,8 C_2H_4 + 0,5 C_3H_6 + 0,9 C_2H_2.$$

Dans ce dernier cas la consommation du propane atteint 95%.

Les tableaux 1 à 5 résument, pour le mélange à 9%, les résultats des analyses effectuées en différents points de l'espace flamme-paroi.

Tableau 1

9%

Position paroi $y = 70,70$	Espèces	a%	a/y	$k = 0,1,2,3$ $k \ a/y$	$\frac{a/y}{P/x}$
500 mm Hg	CO ₂	1,29	0,01825	0,01825	0,1473
N ₂ ($x = 72,66$)	CO	2,60	0,03677	0,03677	0,2807
C ₃ H ₈ ($P = 9$)	O ₂	13,44	0,18902	0	1,5000
$P/x = 0,12385$	H ₂	2,04	0,02885	0	0,2329
3 $P/x = 0,37155$	CH ₄	0,20	0,00288	0,00288	0,0232
	C ₂ H ₆	0	0	0	0
	C ₂ H ₄	0,14	0,00198	0,00396	0,0160
	C ₃ H ₆	0,12	0,00170	0,00510	0,0137
	C ₂ H ₂	0,03	0,00042	0,29830	0,0034
	C ₃ H ₈	7,03	0,09943	0,00084	0,8028

$$\Sigma k \ a/y = 0,36810$$

État initial : 10 C₃H₈ + 21 O₂

État final : 8 C₃H₈ + 15 O₂ + 1,5 CO₂ + 2,8 CO + 2,3 H₂ + ϵ RH
 ϵ RH = 0,2 CH₄ + 0,2 C₂H₄ + 0,1 C₃H₆ + 0,036 H₂
H₂O calculé : 5 H₂O

Tableau 2

9%

Position 25 $y = 70,89$	Espèces	a%	a/y	$k = 0,1,2,3$ $k \ a/y$	$\frac{a/y}{P/x}$
500 mm	CO ₂	1,02	0,01439	0,01439	0,1206
N ₂ ($x = 72,66$)	CO	2,45	0,03456	0,03456	0,2790
C ₃ H ₈ ($P = 9$)	O ₂	11,99	0,16825	0	1,3500
$P/x = 0,12385$	H ₂	2,44	0,03442	0	0,2779
3 $P/x = 0,37155$	CH ₄	0,21	0,00296	0,00296	0,0239
	C ₂ H ₆	0	0	0	0
	C ₂ H ₄	0	0	0	0
	C ₃ H ₆	0,06	0,00085	0,00255	0,0069
	C ₂ H ₂	0,17	0,00240	0,00480	0,0194
	C ₃ H ₈	7,0	0,09874	0,29622	0,7972

$$\Sigma k \ a/y = 0,35548$$

État initial : 10 C₃H₈ + 21 O₂

État final :

8 C₃H₈ + 13,5 O₂ + 1,2 CO₂ + 2,8 CO + 2,8 H₂ + ϵ RH
 ϵ RH = 0,2 CH₄ + 0,07 C₃H₆ + 0,2 C₂H₂
H₂O calculé : 5 H₂O

Nous avons effectué un travail identique pour un ensemble de mélanges et les tableaux 6 et 14 sont relatifs aux mélanges à 8,7 et 8% de propane.

L'étude de ces trois types de flammes axiales, très riches en combustible, nous conduit à considérer l'espace flamme-paroi dans ce cas particulier, non plus comme un «espace mort» mais comme une zone conduisant à des réactions de pyrolyse du combustible, à des réactions d'oxydation du propane en excès et à la formation de composés hydrocarbonés-oxygénés mis en évidence par le déficit des atomes de carbone dans le bilan global.

Tableau 3

9%

Position 15 $y = 71,09$	Espèces	a%	a/y	$k = 0,1,2,3$ $k \ a/y$	$\frac{a/y}{P/x}$
500 mm	CO ₂	1,66	0,02335	0,02335	0,1885
N ₂ ($x = 72,66$)	CO	4,48	0,06302	0,06302	0,5088
C ₃ H ₈ ($P = 9$)	O ₂	9,59	0,13413	0	1,1560
$P/x = 0,12385$	H ₂	2,68	0,03770	0	0,3044
3 $P/x = 0,37155$	CH ₄	0,34	0,00478	0,00478	0,0386
	C ₂ H ₆	0	0	0	0
	C ₂ H ₄	0,35	0,00492	0,00984	0,0397
	C ₃ H ₆	0,11	0,00155	0,00465	0,0125
	C ₂ H ₂	0,28	0,00395	0,00790	0,3018
	C ₃ H ₈	6,11	0,08595	0,25784	0,6939

$$\Sigma k \ a/y = 0,37136$$

État initial : 10 C₃H₈ + 21 O₂

État final :

7 C₃H₈ + 11,50 O₂ + 1,9 CO₂ + 5 CO + 3 H₂ + ϵ RH
 ϵ RH = 0,4 CH₄ + 0,4 C₂H₄ + 0,3 C₂H₂ + 0,1 C₃H₆
H₂O calculé : 8 H₂O

Tableau 4

9%

Position 5 $y = 71,48$	Espèces	a%	a/y	$k = 0,1,2,3$ $k \ a/y$	$\frac{a/y}{P/x}$
500 mm	CO ₂	3,13	0,04379	0,04379	0,3536
N ₂ ($x = 72,66$)	CO	5,00	0,06995	0,06995	0,5648
C ₃ H ₈ ($P = 9,0$)	O ₂	8,31	0,11626	0	0,9387
$P/x = 0,12385$	H ₂	3,17	0,04435	0	0,3581
3 $P/x = 0,37155$	CH ₄	0,45	0,00629	0,00629	0,0508
	C ₂ H ₆	0	0	0	0
	C ₂ H ₄	0,63	0,00881	0,01762	0,0711
	C ₃ H ₆	0,10	0,00140	0,00420	0,0113
	C ₂ H ₂	0,31	0,00434	0,00868	0,0347
	C ₃ H ₈	3,45	0,04826	0,14478	0,3897

$$\Sigma k \ a/y = 0,29531$$

État initial : 10 C₃H₈ + 21 O₂

État final : 3,9 C₃H₈ + 9,4 O₂ + 3,5 CO₂ + 5,6 CO + 3,6 H₂
+ 0,5 CH₄ + 0,7 C₂H₄ + 0,1 C₃H₆ + 0,3 C₂H₂

Tableau 5

9%

Position 0 $y = 71,29$	Espèces	a%	a/y	$k = 0,1,2,3$ $k \ a/y$	$\frac{a/y}{P/x}$
500 mm	CO ₂	4,58	0,06424	0,06424	0,5187
N ₂ ($x = 72,66$)	CO	7,50	0,10520	0,10520	0,8494
C ₃ H ₈ ($P = 9,0$)	O ₂	6,50	0,09100	0	0,7361
$P/x = 0,12385$	H ₂	2,98	0,04180	0	0,3375
3 $P/x = 0,37155$	CH ₄	0,59	0,00828	0,00828	0,0668
	C ₂ H ₆	0	0	0	0
	C ₂ H ₄	0,80	0,01122	0,02244	0,0906
	C ₃ H ₆	0,15	0,00210	0,00630	0,0169
	C ₂ H ₂	0,41	0,00575	0,01150	0,0464
	C ₃ H ₈	0,42	0,00589	0,01767	0,0484

$$\Sigma k \ a/y = 0,23563$$

État initial : 10 C₃H₈ + 21 O₂

État final : 0,4 C₃H₈ + 7,3 O₂ + 5,2 CO₂ + 8,5 CO + 3,4 H₂
+ 0,7 CH₄ + 0,9 C₂H₄ + 0,2 C₃H₆ + 0,5 C₂H₂

Tableau 6

8,7%

Position paroi $y = 70,50$	Espèces	$a\%$	a/y	$k = 0,1,2,3$ $k \cdot a/y$	$\frac{a/y}{P/x}$
500 mm	CO ₂	1,77	0,02511	0,02511	0,20 ₉₁
N ₂ ($x = 72,46$)	CO	2,31	0,03276	0,03276	0,27 ₂₉
C ₃ H ₈ ($P = 8,7$)	O ₂	13,14	0,18645	0	1,55 ₂₉
C ₃ H ₈ /N ₂ =	H ₂	2,36	0,03347	0	0,27 ₈₇
$P/x = 0,12_{006}$	CH ₄	0,24	0,00340	0,00340	0,02 ₈₀
3 $P/x = 0,36_{018}$	C ₂ H ₆	0	0	0	0
	C ₂ H ₄	0,27	0,00383	0,00766	0,03 ₁₉
	C ₃ H ₆	0,04	0,00057	0,00151	0,00 ₄₇
	C ₂ H ₂	0,17	0,00241	0,00482	0,02 ₀₁
	C ₃ H ₈	6,44	0,09135	0,27405	0,76 ₀₉

$$\Sigma k \cdot a/y = 0,34_{931}$$

État initial : 10 C₃H₈ + 22 O₂

État final :

7,6 C₃H₈ + 15,5 O₂ + 2 CO₂ + 2,7 CO + 2,8 H₂ + ε RH ε RH = 0,3 CH₄ + 0,3 C₂H₄ + 0,2 C₂H₂ + 0,05 C₃H₆H₂O calculé : 6 H₂O

Tableau 7

8,7%

Position 25 $y = 70,90$	Espèces	$a\%$	a/y	$k = 0,1,2,3$ $k \cdot a/y$	$\frac{a/y}{P/x}$
500 mm	CO ₂	1,77	0,02496	0,02496	0,20 ₇₉
N ₂ ($x = 72,46$)	CO	2,91	0,04104	0,04104	0,34 ₁₈
C ₃ H ₈ ($P = 8,7$)	O ₂	11,92	0,16812	0	1,40 ₀₃
$P/x = 0,12_{0066}$	H ₂	2,78	0,03921	0	0,32 ₆₆
3 $P/x = 0,36_{018}$	CH ₄	0,23	0,00324	0,00324	0,02 ₇₀
	C ₂ H ₆	0	0	0	0
	C ₂ H ₄	0,27	0,00381	0,00762	0,03 ₁₇
	C ₃ H ₆	0,07	0,00099	0,00297	0,00 ₈₂
	C ₂ H ₂	0,22	0,00310	0,00620	0,02 ₅₈
	C ₃ H ₈	6,44	0,09083	0,27249	0,75 ₆₅

$$\Sigma k \cdot a/y = 0,35_{852}$$

État initial : 10 C₃H₈ + 22 O₂

État final :

7,6 C₃H₈ + 14 O₂ + 2,1 CO₂ + 3,4 CO + 3,3 H₂ + ε RH ε RH = 0,3 CH₄ + 0,3 C₂H₄ + 0,08 C₂H₆ + 0,3 C₂H₂H₂O calculé : 6 H₂O

Tableau 8

8,7%

Position 15 $y = 72,07$	Espèces	$a\%$	a/y	$k = 0,1,2,3$ $k \cdot a/y$	$\frac{a/y}{P/x}$
500 mm	CO ₂	2,40	0,03330	0,03330	0,27 ₇₃
N ₂ ($x = 72,46$)	CO	4,70	0,06521	0,06521	0,54 ₃₁
C ₃ H ₈ ($P = 8,7$)	O ₂	9,27	0,12862	0	1,07 ₁₃
$P/x = 0,12_{0066}$	H ₂	2,49	0,03455	0	0,28 ₇₈
3 $P/x = 0,36_{018}$	CH ₄	0,42	0,00583	0,00583	0,04 ₈₅
	C ₂ H ₆	0	0	0	0
	C ₂ H ₄	0,41	0,00569	0,01138	0,04 ₇₄
	C ₃ H ₆	0,16	0,00222	0,00666	0,01 ₈₅
	C ₂ H ₂	0,36	0,00499	0,00988	0,04 ₁₆
	C ₃ H ₈	4,77	0,06618	0,19854	0,55 ₁₂

$$\Sigma k \cdot a/y = 0,33_{082}$$

État initial : 10 C₃H₈ + 22 O₂

État final :

5,5 C₃H₈ + 11 O₂ + 2,7 CO₂ + 5,4 CO + 2,9 H₂ + ε RH ε RH = 0,5 CH₄ + 0,5 C₂H₄ + 0,2 C₃H₆ + 0,4 C₂H₂

Tableau 9

8,7%

Position 5 $y = 72,46$	Espèces	$a\%$	a/y	$k = 0,1,2,3$ $k \cdot a/y$	$\frac{a/y}{P/x}$
500 mm	CO ₂	2,5	0,03450	0,03450	0,28 ₇₃
N ₂ ($x = 72,46$)	CO	5,22	0,07204	0,07204	0,60 ₀₀
C ₃ H ₈ ($P = 8,7$)	O ₂	7,47	0,10309	0	0,85 ₈₆
$P/x = 0,12_{0066}$	H ₂	3,17	0,04375	0	0,36 ₃₇
3 $P/x = 0,36_{018}$	CH ₄	0,59	0,00814	0,00814	0,06 ₇₈
	C ₂ H ₆	0	0	0	0
	C ₂ H ₄	0,65	0,00897	0,01794	0,07 ₄₇
	C ₃ H ₆	0,21	0,00290	0,00870	0,02 ₄₁
	C ₂ H ₂	0,48	0,00662	0,01324	0,05 ₅₁
	C ₃ H ₈	4,0	0,05520	0,16560	0,45 ₉₈

$$\Sigma k \cdot a/y = 0,32_{006}$$

État initial : 10 C₃H₈ + 22 O₂

État final :

5,5 C₃H₈ + 8,6 O₂ + 2,9 CO₂ + 6 CO + 3 H₂ + ε RH ε RH = 0,7 CH₄ + 0,75 C₂H₄ + 0,2 C₃H₆ + 0,6 C₂H₂

Tableau 10

8,7%

Position 0 $y = 72,46$	Espèces	$a\%$	a/y	$k = 0,1,2,3$ $k \cdot a/y$	$\frac{a/y}{P/x}$
500 mm	CO ₂	3,00	0,04140	0,04140	0,34 ₄₉
N ₂ ($x = 72,46$)	CO	6,09	0,08405	0,08405	0,70 ₀₀
C ₃ H ₈ ($P = 8,7$)	O ₂	6,87	0,09481	0	0,78 ₉₆
$P/x = 0,12_{0066}$	H ₂	3,71	0,05120	0	0,42 ₆₄
3 $P/x = 0,36_{018}$	CH ₄	0,58	0,00800	0,00800	0,06 ₆₆
	C ₂ H ₆	0	0	0	0
	C ₂ H ₄	0,89	0,01228	0,02456	0,10 ₂₂
	C ₃ H ₆	0,21	0,00290	0,00870	0,02 ₄₁
	C ₂ H ₂	0,54	0,00745	0,01490	0,06 ₂₀
	C ₃ H ₈	3,00	0,04140	0,12420	0,34 ₅₀

$$\Sigma k \cdot a/y = 0,30_{581}$$

État initial : 10 C₃H₈ + 22 O₂

État final :

3,4 C₃H₈ + 7,90 O₂ + 3,4 CO₂ + 7 CO + 4,3 H₂ + RHRH = 0,7 CH₄ + 1 C₂H₄ + 0,6 C₂H₂ + 0,2 C₃H₆

Tableau 11

8%

Position paroi $y = 71,93$	Espèces	$a\%$	a/y	$k = 0,1,2,3$ $k \cdot a/y$	$\frac{a/y}{P/x}$
500 mm	CO ₂	1,07	0,01500	0,01500	0,14 ₀₀
N ₂ ($x = 73,55$)	CO	1,46	0,02029	0,02029	0,18 ₆₅
C ₃ H ₈ ($P = 8,0$)	O ₂	17,24	0,02396	0	2,20 ₀₄
$P/x = 0,10_{877}$	H ₂	2,32	0,03229	0	0,30 ₀₀
3 $P/x = 0,32_{631}$	CH ₄	0,20	0,00278	0,00278	0,02 ₅₅
	C ₂ H ₆	0	0	0	0
	C ₂ H ₄	0,16	0,00222	0,00444	0,04 ₀₁
	C ₃ H ₆	0,04	0,00056	0,00168	0,00 ₅₁
	C ₂ H ₂	0,12	0,00167	0,00334	0,01 ₅₃
	C ₃ H ₈	7,14	0,09926	0,29778	0,91 ₇₅

$$\Sigma k \cdot a/y = 0,34_{531}$$

État initial : 10 C₃H₈ + 24 O₂

État final :

9,2 C₃H₈ + 22 O₂ + 1,9 CO + 1,4 CO₂ + 3 H₂ + ε RH ε RH = 0,25 CH₄ + 0,2 C₂H₄ + 0,05 C₃H₆ + 0,15 C₂H₂

Tableau 12

8%					
Position 20 $y = 71,93$	Espèces	$a\%$	a/y	$k = 0,1,2,3$ $k a/y$	a/y P/x
500 mm	CO ₂	2,39	0,03323	0,03323	0,30 ₅₅
N ₂ ($x = 73,55$)	CO	1,80	0,02502	0,02502	0,23 ₀₀
C ₃ H ₈ ($P = 8,0$)	O ₂	12,50	0,17532	0	1,61 ₂₂
$P/x = 0,10_{877}$	H ₂	3,23	0,04490	0	0,41 ₂₈
3 $P/x = 0,32_{681}$	CH ₄	0,22	0,00306	0,00306	0,02 ₈₁
	C ₂ H ₆	0	0	0	0
	C ₂ H ₄	0	0	0	0
	C ₃ H ₆	0,04	0,00056	0,00168	0,00 ₅₁
	C ₂ H ₂	0,18	0,00250	0,00500	0,02 ₃₀
	C ₃ H ₈	5,10	0,07090	0,21270	0,65 ₁₈

$$\Sigma k a/y = 0,28_{069}$$

État initial : 10 C₃H₈ + 24 O₂

État final : 6,5 C₃H₈ + 16 O₂ + 3 CO₂ + 2,3 CO + 4 H₂ + ϵ RH
 ϵ RH = 0,3 CH₄ + 0,05 C₃H₆ + 0,2 C₂H₂

Tableau 13

8%					
Position 10 $y = 72,54$	Espèces	$a\%$	a/y	$k = 0,1,2,3$ $k a/y$	a/y P/x
500 mm	CO ₂	2,41	0,03321	0,03321	0,30 ₅₃
N ₂ ($x = 73,55$)	CO	3,57	0,04919	0,04919	0,45 ₂₂
C ₃ H ₈ ($P = 8,0$)	O ₂	11,2	0,15433	0	1,41 ₈₉
$P/x = 0,10_{877}$	H ₂	2,49	0,03431	0	0,31 ₅₄
3 $P/x = 0,32_{681}$	CH ₄	0,43	0,00592	0,00592	0,05 ₄₄
	C ₂ H ₆	0	0	0	0
	C ₂ H ₄	0,55	0,00758	0,01516	0,06 ₉₇
	C ₃ H ₆	0,06	0,00083	0,00249	0,00 ₇₆
	C ₂ H ₂	0,16	0,00220	0,00440	0,02 ₀₂
	C ₃ H ₈	3,43	0,04726	0,14178	0,43 ₄₅

$$\Sigma k a/y = 0,25_{215}$$

État initial : 10 C₃H₈ + 24 O₂

État final : 4,3 C₃H₈ + 14 O₂ + 3 CO₂ + 4,5 CO + 3 H₂ + RH
 RH = 0,5 CH₄ + 0,7 C₂H₄ + 0,08 C₃H₆ + 0,2 C₂H₂

Tableau 14

8%					
Position 0 $y = 72,54$	Espèces	$a\%$	a/y	$k = 0,1,2,3$ $k a/y$	a/y P/x
500 mm	CO ₂	3,20	0,04423	0,04423	0,40 ₆₆
N ₂ ($x = 73,55$)	CO	6,10	0,08432	0,08432	0,77 ₅₂
C ₃ H ₈ ($P = 8,0$)	O ₂	8,62	0,11915	0	1,09 ₅₄
$P/x = 0,10_{877}$	H ₂	3,19	0,04326	0	0,39 ₇₇
3 $P/x = 0,32_{681}$	CH ₄	0,59	0,00815	0,00815	0,07 ₄₉
	C ₂ H ₆	0	0	0	0
	C ₂ H ₄	0,92	0,01272	0,02544	0,11 ₆₉
	C ₃ H ₆	0,19	0,00262	0,00786	0,02 ₄₁
	C ₂ H ₂	0,47	0,00650	0,01300	0,05 ₉₇
	C ₃ H ₈	2,70	0,03732	0,11196	0,34 ₃₁

$$\Sigma k a/y = 0,29_{496}$$

État initial : 10 C₃H₈ + 24 O₂

État final : 3,4 C₃H₈ + 11 O₂ + 4 CO₂ + 8 CO + 4 H₂ + RH
 RH = 0,8 CH₄ + 1,2 C₂H₄ + 0,2 C₃H₆ + 0,6 C₂H₂

La flamme axiale stationnaire, peut être considérée comme une source d'énergie de la zone flamme-paroi, déterminant ainsi un gradient de température entre la flamme et la paroi. En outre un certain nombre de facteurs interviennent pour augmenter le temps de séjour des gaz frais dans cet espace annulaire et favoriser par conséquent la pyrolyse et l'oxydation lente. Ces facteurs sont liés principalement à la température des flammes riches qui diminue quand la concentration en combustible augmente et à la vitesse de combustion qui également décroît rapidement au-delà du maximum de vitesse situé quelque peu au-delà du mélange stœchiométrique. Cette diminution de la vitesse de combustion entraîne une diminution du débit de gaz frais alimentant la flamme et l'espace annulaire.

Les analyses montrent que dans ces conditions (flamme à 9% fortement inhibée et axiale) la conversion du propane débute dès la paroi (20% du propane réagit) pour s'étendre jusqu'au point tangent au front de flamme où l'on trouve que 96% du propane est consommé, par oxydation lente, sans traverser le front de flamme. Lorsque la concentration du mélange diminue, la «fourchette» se resserre et les pourcentages consommés deviennent : pour 8,7% égaux à 25% à la paroi et à 66% contre la flamme; à 8% de propane, la consommation à la paroi n'est plus que de 8%.

L'étude des flammes plus proches du mélange stœchiométrique, c'est-à-dire moins riches en com-

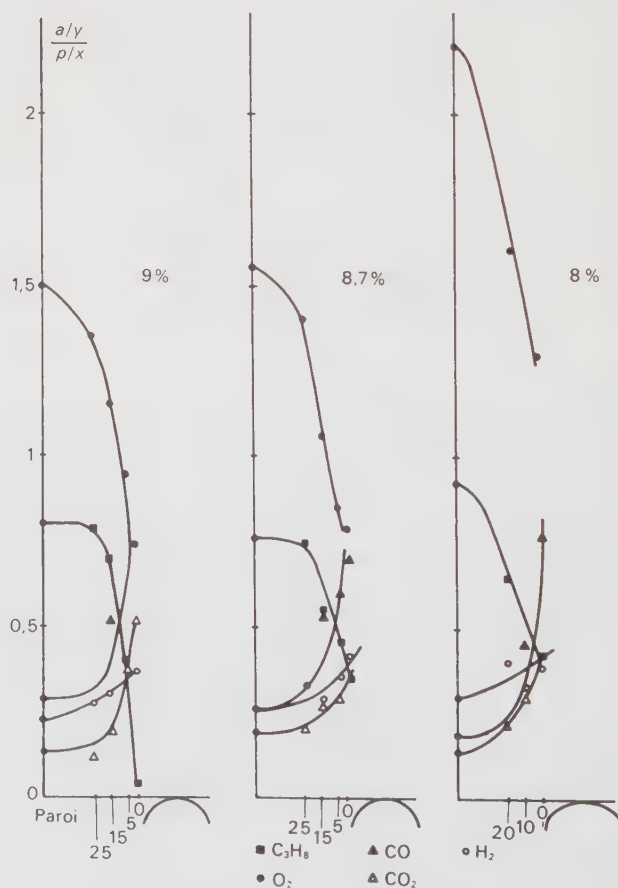


Fig. 6

bustible, révèle un certain nombre de renseignements intéressants. Dans ces derniers cas (7% et mélanges moins concentrés) les flammes occupent une plus grande section du tube. La figure 5 schématise à l'échelle la flamme, relativement à la position de la paroi, pour

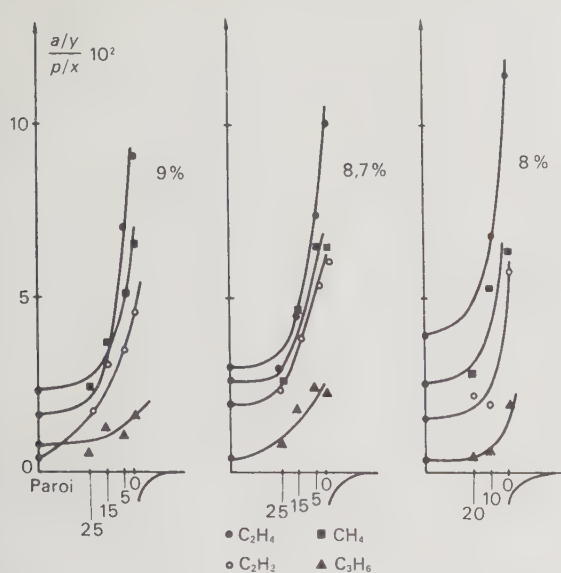


Fig. 7

un certain nombre de mélanges. L'étude des flammes à 7% et à 6,5%, dont nous ne donnerons pas le détail ici, a permis de préciser le rôle de la diffusion de l'oxygène dans la zone flamme-paroi, celui-ci diffusant de la paroi vers l'axe du tube. Ces flammes ont confirmé que la consommation de propane à la paroi est décrois-

sante avec l'appauvrissement en combustible. Il est intéressant de noter qu'à 7% de propane, il reste 94% à la paroi; à 6,5% il en reste 99%. L'oxygène dosé est en déficit, mettant en évidence sa diffusion vers la flamme.

Les figures 6 et 7 donnent les profils de concentration pour les flammes des mélanges à 8; 8,7 et 9% de propane.

4 CONCLUSIONS

La méthode que nous avons décrite, couplée par ailleurs à celle de la mesure des températures, a permis de dresser la carte par «courbes de niveaux» d'un certain nombre de flammes. Elle a permis, dans le cas expérimental précis que nous décrivons, de déterminer non seulement la «structure» d'un front de flamme de propane et d'air mais d'établir cette structure pour un ensemble de mélanges couvrant une grande partie du domaine d'inflammabilité. Par les prélèvements effectués dans un espace hors de la zone de combustion vive et qui est couramment qualifié d'«espace mort» on a pu mettre en évidence une zone importante de réaction lente et de pyrolyse qui contribue à expliquer la morphologie complexe des flammes et des domaines d'inflammabilité dans les concentrations élevées en combustible.

RÉFÉRENCES

R. M. FRISTROM et A. A. WESTENBERG, Flame Structure, McGraw Hill Book Company, U.S.A., 1965.

